



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **02045551 A**(43) Date of publication of application: **15.02.90**

(51) Int. Cl. **C08L 51/06**
C08K 5/34
C08K 13/02
H01B 3/44

(21) Application number: **83198311**(71) Applicant: **SUMITOMO ELECTRIC IND LTD**(22) Date of filing: **06.08.88**(72) Inventor: **TORISU SHINJI**

(54) **FLAME-RETARDANT RESIN COMPOSITION AND
 FLAME-RETARDANT ELECTRICAL INSULATING
 ELECTRIC WIRE**

(57) Abstract:

PURPOSE: To obtain the title composition improved in electrical properties at temperatures higher than room temperature thus suitable for flame-retardant electrical insulating electric wires by incorporating a hindered amine-based light stabilizer in a copolymer produced by grafting vinyl chloride to a specific ethylene-based copolymer.

CONSTITUTION: The objective composition can be

obtained by incorporating (A) 100 pts.wt. of a graft copolymer produced by grafting to A₁: a copolymer from 40-95wt.% of ethylene and 5-60wt.% of a methacrylic lower alkyl ester A₂: 20-80 (pref. 30-60)wt.% of vinyl chloride with (B) 0.5-5 pts.wt. of a hindered amine-based light stabilizer and, if needed, (C) an organic and/or inorganic flame retardant and inorganic filler. The other objective flame-retardant electrical insulating electric wire can be obtained by application of an electrical insulating coating consisting mainly of a high-softening polyethylene on a conductor followed by application of the above-mentioned composition thereon.

COPYRIGHT: (C)1990,JPO&Japio

BEST AVAILABLE COPY

⑫ 公開特許公報(A)

平2-45551

⑬ Int. Cl.⁵

C 08 L 51/06

C 08 K 5/34

H 01 B 13/02
3/44

識別記号

LLD

庁内整理番号

6904-4J

⑭ 公開 平成2年(1990)2月15日

Z 6969-5G

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全5頁)

⑮ 発明の名称 難燃性樹脂組成物及び難燃性絶縁電線

⑯ 特 願 昭63-196311

⑰ 出 願 昭63(1988)8月6日

⑱ 発 明 者 鳥 巢 新 二 大阪府大阪市此花区島屋1丁目1番3号 住友電気工業株式会社大阪製作所内

⑲ 出 願 人 住友電気工業株式会社 大阪府大阪市東区北浜5丁目15番地

⑳ 代 理 人 弁理士 上代 哲司

明 細 書

1. 発明の名称

難燃性樹脂組成物及び難燃性絶縁電線

2. 特許請求の範囲

(1) エチレン-メタクリル酸低級アルキルエステル共重合体に塩化ビニルをグラフト共重合させたグラフトコポリマー(A)とヒンダードアミン系光安定剤(B)を主体とする樹脂材料に、必要に応じて、有機系の難燃剤(C)及び(又は)無機系の難燃剤(D)ならびに無機充填剤(E)を配合してなることを特徴とする難燃性樹脂組成物。

(2) 導体上に高軟化点のポリエチレンを主体とする配合物からなる絶縁被覆を施し、その外部に、エチレン-メタクリル酸低級アルキルエステル共重合体に塩化ビニルをグラフト共重合させたグラフトコポリマー(A)とヒンダードアミン系光安定剤(B)を主体とする樹脂材料に、必要に応じて、有機系の難燃剤(C)及び(又は)無機系の難燃剤(D)ならびに無機充填剤(E)を配合してなる難燃性樹脂組成物を被覆した難燃性絶縁電線。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は難燃性樹脂組成物に関し、特に、主としてテレビジョン受像機のブラウン管電子銃部分等への高電圧用回路等に用いられる高電圧用電線の難燃化シース材料に関するものである。

(従来の技術)

日本国内で用いられているテレビジョン受像機のブラウン管電子銃部分等への高電圧用回路等に用いる高電圧用電線は、導体上に主にポリエチレンからなる絶縁体を被覆した外層に、難燃化シース材料を施し、内部のポリエチレンを保護する方法等が種々検討されてきている。そして、現在では、特公昭51-8465号公報に開示されている構造のものが主流となっている。

該公報によると、具体的には、絶縁体として軟化点105℃以上の高軟化点のポリエチレンを用いて、米国UL規格のSubject 758に記載される使用温度105℃に合格する電線絶縁体となし、このポリエチレンの欠点である易燃性を、エチレ

ン-酢酸ビニル共重合体に塩化ビニルをグラフト共重合させたグラフトコポリマーを主体とした高難燃性のシース材料を被せた二重被覆構造のものが記載されており、高軟化点のポリエチレン絶縁体の使用と相まって、高い耐トラッキング性、高い高圧カットスルー特性および大きい非変形性の電線が開示されている。

また、このような難燃性シース材料をさらに具体化したものとして、特公昭52-41786号公報に開示の構造のものも知られている。

この技術によると、エチレン-酢酸ビニル共重合体に塩化ビニルをグラフト共重合させたグラフトコポリマーに対して、さらに、①アンチモン、砒素、スズの酸化物又は硫化合物の一種又は二種以上の混合物、②分子量200～1500の含ハロゲン有機化合物、③焼結用無機充填剤という、特定の無機および有機難燃剤並びに無機充填剤を配合することが開示されており、これによって、上記グラフトコポリマーだけの系で不十分であった、接炎に対しての持続的な防炎性が改良されている。

炭酸カルシウム^Δを配合する(特公昭56-41654号公報)、⑧さらに水和アルミナをも配合する(特公昭56-41655号公報)、⑨塩素化ポリエチレンに亜鉛化合物と、アンチモン、ジルコン、モリブデンの酸化物又は硫化合物とを配合する(特公昭61-34746号公報)等に示されている。

(発明が解決しようとする課題)

しかし、これら提案されている従来の難燃性シース材料は、それら公報中に記述されているように、殆ど高難燃性を第一優先にし、電気的特性などは絶縁体であるポリエチレン等の選択により補っているために、使用するシース材料に起因する電気的特性などについては、余り考慮されていない。

ところが、最近の電子機器の大型化、高機能化に伴い、シース材料の電気的特性、とくに高温下での電気的特性も無視できないようになってきた。

そして、具体的には、60℃以上の使用雰囲気中でのシース材料の絶縁性が最大の課題であった。

さらに、このような難燃性のシース材料を提供する技術は、他に多数知られており、例えば、①塩素化ポリエチレンと塩化ビニルとのグラフト共重合体をラジカル架橋又は、高エネルギー線架橋させる(特公昭53-47148号公報)、②エチレン-ビニルエステル共重合体に塩化ビニルをグラフトさせたグラフトコポリマーに塩素化ポリエチレンを配合する(特公昭54-14611号公報)、③前記配合物に三酸化アンチモンを混入する(特公昭54-14612号公報)、④塩素化ポリエチレンと塩化ビニルとのグラフトコポリマーに塩素化ポリエチレンを配合する(特公昭54-15057号公報)、⑤塩素化ポリエチレンと塩化ビニルとのグラフトコポリマーに塩素化ポリエチレンを配合する(特公昭54-15057号公報)、⑥塩素化ポリエチレンと塩化ビニルとのグラフトコポリマーにエチレン共重合体を配合する(特公昭54-15058号公報)、⑦エチレン-ビニルエステル共重合体に塩化ビニルをグラフトさせたグラフト共重合体に硼酸金属塩と

(課題を解決するための手段)

本発明は、上記の課題を解決するために行われたものであって、従来の高難燃性に加え、室温以上での電気的特性を改良した難燃性樹脂組成物および、それを用いた難燃性絶縁電線を提供することにある。

本発明の特徴は、エチレン-メタクリル酸低級アルキルエステル共重合体に塩化ビニルをグラフト共重合させたグラフトコポリマー(以下グラフトマーと略称する)とヒンダードアミン系光安定剤(以下HALSと略称する)を用いた点にある。

すなわち、本発明は;

①エチレン-メタクリル酸低級アルキルエステル共重合体に塩化ビニルをグラフト共重合させたグラフトコポリマー(A)とヒンダードアミン系光安定剤(B)を主体とする樹脂材料に、必要に応じて、有機系の難燃剤(C)及び(又は)無機系の難燃剤(D)ならびに無機充填剤(E)を配合してなることを特徴とする難燃性樹脂組成物に関するものであり、さらに;

②導体上に高軟化点のポリエチレンを主体とする配合物からなる絶縁被覆を施し、その外部に、エチレン-メタクリル酸低級アルキルエステル共重合体に塩化ビニルをグラフト共重合させたグラフトポリマー(A)とヒンダードアミン系光安定剤(B)を主体とする樹脂材料に、必要に応じて、有機系の難燃剤(C)及び(又は)無機系の難燃剤(D)ならびに無機充填剤(E)を配合してなる難燃性樹脂組成物を被覆した難燃性絶縁電線をも提供するものである。

以下本発明についてさらに詳細に説明を行う。

グラフトマー(A)を構成する各構成成分の割合は、使用目的などに応じて任意に選択しうるが、一般的には、幹重合体中のイ) エチレン40～95重量%好ましくは50～90重量%、ロ) メタクリル酸低級アルキルエステル5～60重量%、好ましくは10～50重量%から構成され、かつ前記幹重合体に対してグラフト共重合されるハ) 塩化ビニルの割合は20～80重量%、好ましくは30～60重量%が採用される。

果が少ない。一方、5重量部を越えると、例えば10あるいは20重量部添加することで耐熱老化性を大幅に向上させることができるため、老化防止剤を減少することができるが、價格的に問題があり、0.5～5重量部が好ましい。

グラフトマー(A)単独もしくは相溶性樹脂との混合系のみでは、難燃性が不充分であり、発泡膨張性を維持し難く、落炎、延焼し易い。

このために、本発明においては、必要に応じて有機系難燃剤(C)及び(又は)無機系難燃剤(D)ならびに無機充填剤(E)を適当量配合する。

有機系難燃剤(C)としては、含ハロゲン有機化合物、含リン有機化合物などが使用されるが、該含ハロゲン有機化合物には、テトラブロモブタン、パークロロベンタシクロデカン、テトラブロモビスフェノールA、塩素化パラフィン、臭素化トリフェニルホスフェート、デカブロモジフェニル、デカブロモジフェニルオキサイド、臭素化エポキシなどが代表的であり、デカブロモジフェニルなどの芳香族ハロゲン化合物が耐熱性などの点でよ

また、前記幹重合体を構成するメタクリル酸低級アルキルエステルとしては、メタクリル酸のメチル、エチル、プロピルなどのエステルがあるが、メチルエステルが好ましい。

本発明においては、前記グラフトマー(A)を単独でもまたは該グラフトマー(A)と相溶性のある他の樹脂との混合物で使用してもよい。

この場合に、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリビニルアルコール、塩化ビニル系樹脂、塩素化ポリエチレンなどの相溶性樹脂をグラフトマー(A)に配合すると、機械的強度、可撓性の調整や、難燃性、発泡膨張性の向上が期待できる。

このグラフトマー(A)は機械的強度の点から重合度の高いもの、例えば1000以上のものが望ましい。

HALS(B)は、一般的にはポリウレタンやポリプロピレンの耐候性の改良に多く用いられている添加剤である。

グラフトマー(A)100重量部に対するHALS(B)の添加量は、0.5重量部未満では電気特性に効

り好ましい。

無機系難燃剤(D)としては、アンチモン、砒素、スズの酸化物又は、硫化物などが代表されるものであるが、とくに三酸化アンチモンが好ましい。

難燃性の持続性を保つためには、グラフトマー(A)に無機充填剤(E)を配合することが好適であり、該無機充填剤(E)としては、アスベスト、タルク、クレー、雲母、硼酸亜鉛、水酸化アルミ、炭酸カルシウム、硫酸バリウム、酸化マグネシウム等が代表的であり、特にタルク、クレー、硼酸亜鉛が好ましい。

本発明のグラフトマー(A)を主体とする樹脂材料に、必要に応じて配合される有機系の難燃剤(C)及び(又は)無機系の難燃剤(D)並びに無機充填剤(E)は、本発明の目的である高難燃性に加え室温以上、特に60℃での電気的特性の向上が図れる範囲で適宜採用しうるが、前記(C)～(E)成分を適切量で添加させるのが好適である。

前記(C)～(E)成分の添加量は、その使用目的、用途等に応じて比較的広い範囲の量で採用しうる。

さらに、本発明の組成物には、必要に応じて、熱安定剤、紫外線吸収剤、架橋剤（過酸化物系も含む）、他の充填剤、発泡剤、滑剤、染料、顔料等の着色剤など有機性、無機性の各種添加剤を配合できる。

本発明の組成物の製造には、単軸押出機、多軸押出機、バンパリーミキサー、ロール、ニーダー、加熱可能なヘンシェルミキサータイプの高速流動混合機等が使用可能であり、各配合成分を熱可塑性樹脂の融点以上の温度で熔融混練して製造できる。

本発明の組成物の用途は、電線被覆材（とくにシース材）などがとくに好適であるが、射出成形品、チューブ、押出成形、圧縮成形、圧延成形、延伸成形、発泡成形などの難燃化を要する用途にも適用できる。

本発明の組成物を特に、シース材として用いた絶縁電線とするに際しては、導体上に絶縁体を、好適には適当な厚みの高軟化点のポリエチレンあるいはこの難燃物（例えば、塩素化ポリエチレン

又は難燃剤等の配合）の、必要ならその架橋体の形で絶縁被覆を行い、さらに、その外部に本発明のグラフトマー(A)とHALS(B)含有の難燃性組成物のシースを施すものである。

本発明の組成物は必要に応じて、電離性放射線等により架橋せうる。

絶縁体として用いる高軟化点ポリエチレンには、具体的には、105℃以上の軟化点を有する中圧法、低圧法あるいは高密度ポリエチレンと称するものが全て含まれる。このポリエチレンを架橋体とするときには、高エネルギー放射線の照射により行うことが好ましい。

高軟化点のポリエチレンを導体上への絶縁体として適用することにより、シース材料の選択と相まって、室温以上の電気的特性が著しく改良された難燃性絶縁電線が得られる。

（作用）

従来のシース材料として主流をなす特公昭52-41786号公報に開示されている難燃性樹脂組成物は、エチレン-酢酸ビニル共重合体をペー

スとし塩化ビニルをグラフト共重合させたグラフトマーを主成分とするものであり、各種難燃剤及び無機充填剤をも添加したものであるが、この組成物の電気的特性は、一般的絶縁材料と同様に、体積固有抵抗が温度上昇と共に低下し、高温の雰囲気になると、絶縁体としての限界値 $10^{11}\Omega\cdot\text{cm}$ の体積固有抵抗値を下回るものであった。

一方、本発明のグラフトマーとHALSを用いることにより、高温雰囲気中에서도その絶縁性を保持しうることは、その理論的作用機構は明らかでないが驚くべきことであり、これによって、高温雰囲気中에서도絶縁性である高難燃性のシース材を開発することができたものである。

さらに、このグラフトマーも単独では高難燃性とは言えず、前記特公昭52-41786号公報に開示の各種難燃剤および（又は）無機充填剤を添加する手法によって難燃化処理を施す必要がある。

（実施例）

以下に、実施例により本発明を説明するが、これに制限されるものではない。

第1表に示す各配合成分を第1表に示す重量比の難燃性組成物を6インチ・オープンロールで混練し、150℃でプレスし、厚さ1mmのシート状試料を作成した。これを電子線で照射（10Mrad）し架橋した。

この試料の体積固有抵抗の温度変化を測定した。その結果を第2表に示す。80℃の高温雰囲気でも $10^{11}\Omega\cdot\text{cm}$ の絶縁性を維持していることが分かる。

（比較例）

前記難燃性処方以外は、実施例と同様にして試料を作成し、体積固有抵抗の温度変化を測定した。その結果を第2表に併記している。

80℃で $10^{11}\Omega\cdot\text{cm}$ を下回っており、絶縁性とはいえないことが分かる。

なお、上記難燃性組成物において、使用した各グラフトマーは以下のとおりである。；

①グラフトマー1：エチレン-メチルメタクリレート共重合体

VCグラフト量45重量％、

重合度 1480

- ② グラフトマー 2 : エチレン-メチルメタクリレート共重合体
VC グラフト量 40 重量%、
重合度 1370
- ③ グラフトマー 3 : エチレン-酢酸ビニル共重合体-V C グラフトマー
住友化学工業㈱
スミグラフト G F

註 VC : 塩化ビニル

メチルメタクリレート含量 38 重量%

第 1 表

組 成 物	実 施 例		比較例
	A	B	a
グラフトマー 1	100		
グラフトマー 2		100	
グラフトマー 3			100
二塩基性亜磷酸鉛	10	10	10
ステアリン酸	1	1	1
三酸化アンチモン	10	10	10
硼酸亜鉛	10	10	10
デカブロモジフェニルオキサイド	20	20	20
タ ル ク	20	20	20
4,4'-チオビス-(6-第三ブチル-3-メチルフェノール)	1	1	1
HALS ¹⁾	2	2	

註 1) HALS ポリ〔〔6-(1,1,3,3-テトラメチルブチル)イミノ-1,3,5-トリアジン-2,4-ジイル〕〔2,2,6,6-テトラメチル-4-ビペリジル)イミノ〕ヘキサメチレン〔〔2,2,6,6-テトラメチル-4-ビペリジル)イミノ〕〕

第 2 表

		実 施 例		比較例
測定温度\組成物 (°C)		A	B	a
体 積 固 有 抵 抗 $\Omega \cdot \text{cm}$	(室温)	4.9×10^{14}	6.2×10^{14}	7.5×10^{12}
	40	1.3×10^{14}	4.2×10^{14}	1.6×10^{12}
	60	7.9×10^{12}	2.6×10^{13}	3.3×10^{11}
	80	3.5×10^{11}	6.9×10^{11}	3.5×10^{10}

(発明の効果)

以上説明したように、本発明の難燃性樹脂組成物は、高温雰囲気中でも絶縁性を保持しているので、TVのブラウン管電子銃への高圧回路等に用いられる高電圧用電線やシールド線、同軸線のシース材料に使用すると優れた電気的特性が保持できると言う効果である。

また、前記シース材料と組み合わせて絶縁体として高軟化点のポリエチレンを用いることにより、

室温以上での優れた電気的特性を持つ難燃電線が得られると言う効果もある。

代理人 弁理士 上 代 哲 司



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.